



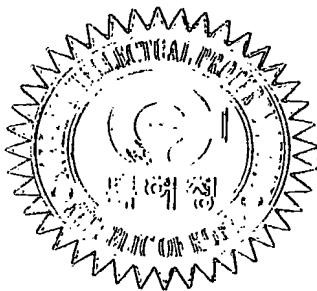
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0065380
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 09월 20일
Date of Application SEP 20, 2003

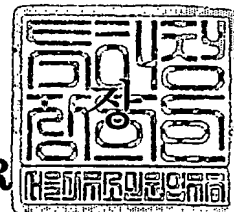
출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2004 년 10 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.20
【발명의 명칭】	디메틸에테르 합성용 촉매와 촉매의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Catalysts for the dimethyl ether synthesis and its preparation process
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	1999-004161-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전기원
【성명의 영문표기】	JUN, Ki-Won
【주민등록번호】	580520-1558119
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305-1602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	노현석
【성명의 영문표기】	ROH, Hyun-Seog
【주민등록번호】	721115-1558110
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1 두레아파트 103-404
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김재우

【성명의 영문표기】

KIM, Jae-Woo

【주민등록번호】

770928-1474616

【우편번호】

343-832

【주소】

충남 당진군 송산면 금암리 279

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
허상훈 (인) 대리인
백남훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

6 면 6,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

16 항 621,000 원

【합계】

656,000 원

【감면사유】

정부출연연구기관

【감면후 수수료】

328,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 디메틸에테르 합성용 촉매와 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 메탄올을 탈수시켜 디메틸에테르를 고효율로 합성하는데 사용하기 위한 촉매로서 (a) 소수성 제올라이트; (b) 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온; (c) 알루미늄이 포함되어 이루어진 신규 조성의 촉매와, 상기한 촉매 제조방법으로서 소수성 제올라이트, 보헤마이트, 및 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염을 혼합하여 고온에서 소성하여 제조하는 방법; 소수성 제올라이트에 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염을 함침시킨 후 소성하여 얻어진 미립체에, 보헤마이트를 혼합하여 고온에서 소성하여 제조하는 방법; 또는 소수성 제올라이트와 보헤마이트가 포함된 성형물에 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온염을 함침시켜 소성하여 제조하는 방법을 포함한다.

본 발명에 따른 촉매는 활성이 장시간 유지되고 특히, 소성 시 보헤마이트가 감마-알루미나로 변환하여 활성이 더욱 부가되어 화학산업의 기초물질로 유용한 디메틸에테르를 현저히 높은 수율로 제조할 수 있게 된다.

【색인어】

소수성 제올라이트, 알루미늄, 보헤마이트, 알루미늄, 메탄올, 디메틸에테르

【명세서】**【발명의 명칭】**

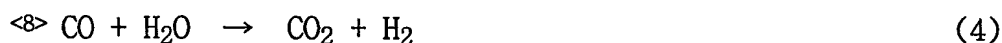
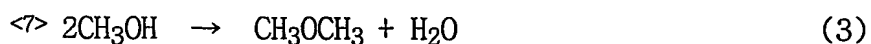
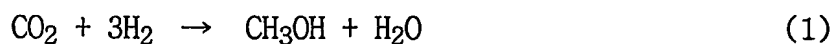
디메틸에테르 합성용 촉매와 촉매의 제조방법{Catalysts for the dimethyl ether synthesis and its preparation process}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 디메틸에테르 합성용 촉매와 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 메탄올을 탈수시켜 디메틸에테르를 고효율로 합성하는데 사용하기 위한 촉매로서 (a) 소수성 제올라이트; (b) 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온; (c) 알루미늄이 포함되어 이루어진 신규 조성의 촉매와, 상기한 촉매 제조방법으로서 소수성 제올라이트, 보헤마이트, 및 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염을 혼합하여 고온에서 소성하여 제조하는 방법; 소수성 제올라이트에 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염을 함침시킨 후 소성하여 얻어진 미립체에, 보헤마이트를 혼합하여 고온에서 소성하여 제조하는 방법; 또는 소수성 제올라이트와 보헤마이트가 포함된 성형물에 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온염을 함침시켜 소성하여 제조하는 방법을 포함한다.
- <2> 디메틸에테르는 에어로졸 분사제와 화학 산업의 기초 물질로서 그 이용 가능성이 높으며 또한 청정 연료로서도 그 효용 가치가 크다. 현재 디메틸에테르는 내연기관용 청정 연료로 대체되어 사용될 가능성이 있어 더욱 경제적인 제조공정의 개발이 요구된다.
- <3> 디메틸에테르의 공업적 제조방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

<4> 첫 번째 방법은 다음 반응식 1에 나타난 바와 같이, 수소와 탄소산화물로부터 디메틸에테르를 직접 합성하는 방법이다.

<5> 【반응식 1】



<9> 고정층 반응기에서 메탄올 촉매 및 탈수촉매를 함께 사용하여 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 혼합가스로부터 직접 디메틸에테르를 제조하는 방법은 동독일특허 제291,937호, 미국특허 제5,254,596호 등에 기술되어 있다. 상기 반응식 1에 따른 제조방법에서 주로 사용되어지는 메탄올 합성 촉매로는 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 등이 알려져 있으며, 탈수촉매로는 수식된 제올라이트가 사용될 수 있음이 알려져 있다[미국특허 제4,536,485호, 한국특허 제228,748호].

<10> 두 번째 방법은 다음 반응식 2에 나타난 바와 같이, 메탄올을 탈수반응시켜 합성하는 방법이다.

<11> 【반응식 2】



<12> 상기 반응식 2에 따른 메탄올 탈수에 의한 디메틸에테르의 제조반응은 250 ~ 450 °C의 온도에서 수행되고, 통상 고체산 촉매가 사용된다. 디메틸에테르의 제조반응에 사용되는 고체산 촉매로는 감마-알루미나(일본공개특허 제1984-16845호), 실리카-알루미나(일본공개특허 제1984-42333호) 등이 일반적으로 사용된다.

- <13> 메탄올을 디메틸에테르로 전환하는 반응은 산촉매에 의해 진행되며, 디메틸에테르의 생성은 탄화수소까지의 중간체 형성단계에 해당되는 이유로 인하여 산촉매의 산점 세기에 따라 촉매의 활성과 선택성이 달라질 수 있다. 예컨대 강산점을 보유하는 촉매 하에서는 메탄올이 디메틸에테르의 형성단계를 거쳐 탄화수소로의 추가적인 반응이 진행되어 결과적으로 탄화수소류가 부산물로 생성하게 되나, 약산점 만을 보유하게 되면 촉매의 활성이 낮아 디메틸에테르로의 전환이 충분치 못한 문제가 발생하게 된다.
- <14> USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등의 소수성 제올라이트를 메탄올 탈수반응에 사용할 경우 감마-알루미나보다 저온에서 강한 활성을 보이는 장점은 있으나, 산점이 너무 강하기 때문에 메탄올로부터 디메틸에테르를 생산하는 동안 부반응으로 탄화수소와 코크가 생성되어 선택성을 낮추게 된다. 본 발명자들의 연구결과에 의하면, 보통의 H-USY, H-ZSM-5, H-Beta 제올라이트는 너무 강한 산점을 보유하여 메탄, 에탄, 프로판 등의 탄화수소 부산물을 생성시키는 문제가 있다. 부산물로 생성된 탄화수소는 낮은 분자량의 알칸류로서 생성물로서의 가치가 작을 뿐만 아니라, 코킹에 의하여 촉매를 비활성화시키게 된다.
- <15> 최근에 본 연구진에 의해 의해 발표된 결과로서, 소수성 제올라이트에서의 탄화수소 발생을 억제시키기 위하여 원료 메탄올 중 5 ~ 50 몰%의 물이 함유된 미정제 메탄올을 사용하여 디메틸에테르를 제조하는 방법이 특허출원된 바도 있다[한국특허출원 제2002-78856호].

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 16> 본 발명의 발명자들은 메탄올 탈수반응에 의한 디메틸에테르의 제조공정에 사용되어 보다 저온에서 강한 활성을 가지면서도 탄화수소의 생성 없이 높은 수율로 디메틸에테르를 제조

할 수 있는 촉매 개발을 위하여 지속적으로 연구하였다. 그 결과, 소수성 제올라이트, 알루미늄, 및 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 특정 양이온염이 포함되어 이루어진 촉매 조건에서 메탄올 탈수반응을 수행하게 되면, 촉매의 비활성화 없이 높은 촉매 활성을 장기간 유지할 수 있고, 특히 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 특정 양이온염에 의하여 너무 강한 강산점이 제거되어 메탄올로부터 디메틸에테르를 제조하는데 문제가 되는 탄화수소 부산물을 생성치 않으면서도 비교적 높은 촉매 활성을 나타내어 디메틸에테르의 수율이 향상됨을 알게됨으로써 본 발명을 완성하였다.

<17> 따라서, 본 발명은 메탄올을 원료로 사용하여 이로부터 높은 수율로 디메틸에테르를 제조하는데 사용되어지는 촉매와 이 촉매의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 본 발명은 메탄올을 탈수시켜 디메틸에테르를 고효율로 합성하는 공정에 사용되어지는 것으로, (a) 소수성 제올라이트; (b) 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온; (c) 알루미늄이 포함되어 이루어진 촉매와, 이 촉매의 제조방법을 그 특징으로 한다.

<19> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<20> 본 발명에 따른 촉매는 메탄올의 탈수반응에 사용되어서는 비활성화 없이 높은 촉매 활성을 장기간 유지할 수 있으므로 디메틸에테르를 고효율적으로 제조할 수 있게 된다.

또한, 본 발명에 따른 촉매는 소수성 제올라이트의 수소 양이온 일부가 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 특정 양이온으로 적절히 치환되어 강산점이 제거됨으로써 부반

응을 억제하여 탄화수소와 코크의 생성을 최대한 억제할 수 있어 디메틸에테르의 선택도를 크게 향상시킬 수 있게 된다.

<21> 본 발명에 따른 촉매는, USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등의 소수성 제올라이트와, 상기 제올라이트의 강산점을 제거하는 특정의 양이온, 그리고 촉매활성물질점 바인더 또는 성형제로서 알루미늄이 포함되어 이루어진다.

<22> 보통 사용되고 있는 제올라이트는 Na^+ 가 이온교환된 Na형 제올라이트(예: Na-ZSM-5, Na-Beta, Na-Mordenite 등)와 H^+ 가 이온교환된 H형의 제올라이트(예: H-ZSM-5, H-Beta, H-Mordenite 등)가 있다. 그러나, 본 연구팀의 연구에 의하면 Na형 제올라이트는 약한 산점만을 보유하고 있어 본 반응에 효율적이지 못하며, H^+ 가 이온교환된 H형 제올라이트는 너무 강한 산점을 가지기 때문에 탄화수소 부산물을 생성시킨다. 이에, 본 발명에서는 소수성 제올라이트가 가지는 수소 양이온(H^+)에 대하여 20 ~ 90 몰% 범위 내에서 특정의 양이온염을 함유시켜 디메틸에테르 생성에 최 적합한 산점을 보유할 수 있도록 강산점의 세기를 적절히 조절하였다. 즉, 강산점을 가지고 있는 H형 제올라이트는 나트륨, 마그네슘 또는 암모늄의 염을 적절히 함침시켜 NaH형, MgH형 또는 NH_4H 형 제올라이트로 만듦으로써 강산점의 세기를 조절한 것이다.

23> 또한, 강산점을 가지는 소수성 제올라이트의 발열반응에 의한 핫스팟(hot spot)으로 인하여 탄화수소 또는 카본이 부생성될 수 있으나, 본 발명에서는 알루미늄 전구체로서 보헤마이트를 사용하여 촉매 내에서 소수성 제올라이트를 희석시켜 탄화수소 또는 카본의 생성을 막을 수 있었고, 촉매 자체를 결합시키는 바인더로서의 역할을 할뿐만 아니라 소성과정에서는 감마-알루미늄으로 변화하므로 그 자체로서도 탈수반응에 활성을 나타내는 장점을 가진다. 특히, 고정층 반응기에 촉매를 사용하고자 할 경우 촉매 성형이 필요하게 되는데, 알루미늄 전구체로

서 사용된 보헤마이트는 촉매 성형이 용이하도록 하는 성형제로서의 역할을 하는 등의 많은 장점을 가진다. 상기한 바와 같은 본 발명의 목적 달성을 위하여, 알루미늄은 양이온염으로 함침된 제올라이트 총량을 기준으로 1 : 0.1 ~ 50 중량비 범위로 함유되는 것이 바람직하다.

<24> 이로써, 본 발명의 촉매를 메탄올의 탈수반응에 적용하게 되면, 일반적 디메틸에테르 제조공정에서 야기되는 촉매 비활성화가 전혀 없었고 그리고 탄화수소 부산물이 전혀 생성되지 않아 디메틸에테르를 높은 수율로 얻을 수 있었다.

<25> 이상에서 설명한 바와 같은 디메틸에테르 제조용 촉매의 제조방법은 다음과 같다.

<26> 본 발명에 따른 촉매 제조에 사용되어지는 소수성 제올라이트는 당 분야에서 일반적으로 적용되는 것으로 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비가 20 ~ 200 범위인 USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등이 포함될 수 있다. 소수성 제올라이트의 강산점의 세기를 조절하기 위해 함유되는 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 특정 양이온은 질산염, 탄산염 등의 염 또는 수산화물로서 첨가되고, 제올라이트에의 함침방법은 통상의 함침법에 의한다. 또한, 본 발명의 촉매는 목적에 따라 과립, 압출물, 정제, 구체 또는 펠렛 형태로 성형하여 사용할 수 있으며, 성형법은 통상의 방법에 의한다.

27> 본 발명이 특징으로 하는 촉매의 제조방법은 제올라이트의 강산점 조절을 위해 사용되어지는 양이온염의 종류에 따라 다음과 같은 3가지 제조방법으로 분류될 수 있다.

28> 본 발명에 따른 디메틸에테르 제조용 촉매의 첫 번째 제조방법은,

29> (i) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상을 제조하는 과정; (ii)

상기 보헤마이트 페이스트에 소수성 제올라이트 미립자와, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염

이나 수산화물을 혼합하여 압출 성형하는 과정; 및 (iii) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정이 포함된다.

<30> 본 발명에 따른 디메틸에테르 제조용 촉매의 두 번째 제조방법은,

<31> (i) 소수성 제올라이트에 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염이나 수산화물을 함침시켜 건조하고 및 400 ~ 800 °C에서 소성하여 미립상의 고형체를 얻는 과정; (ii) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상으로 만드는 과정; (iii) 상기 제조된 미립상의 고형체와 보헤마이트 페이스트를 혼합한 후 압출 성형하는 과정; 및 (iv) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정이 포함된다.

<32> 본 발명에 따른 디메틸에테르 제조용 촉매의 세 번째 제조방법은,

<33> (i) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상으로 만드는 과정; (ii) 상기 보헤마이트 페이스트에 소수성 제올라이트의 미립자를 혼합하여 압출 성형하는 과정; (iii) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정; (iv) 상기 성형물에 암모늄염이나 수산화암모늄의 수용액을 함침시키는 과정; 및 (v) 상기 함침 성형물을 300 ~ 400 °C에서 소성하는 과정이 포함된다.

<34> 상기한 첫 번째 및 두 번째 제조방법은 제올라이트에 함침되는 양이온으로서 알칼리금속 또는 알칼리토금속이 사용하는 촉매의 제조방법에 해당되고, 상기 세 번째 제조방법은 제올라이트에 함침되는 양이온으로서 암모늄이 사용하는 촉매의 제조방법이다.

<35> 상기한 본 발명의 촉매 제조방법을 수행하는데 있어 보헤마이트는 페이스트 상으로 제조하여 사용하게 되는데, 페이스트 상 제조를 위한 겔화제로서는 질산, 아세트산, 인산 등이 포함되는 산 수용액을 사용하도록 한다. 또한, 본 발명의 촉매 제조방법에서는 알루미늄의

전구체로서 보헤마이트를 사용하고, 보헤마이트 사용으로 충분히 촉매 결합효과를 얻을 수 있으나, 필요에 따라 결합보조제로서 폴리비닐알콜 또는 카르복시메틸 셀룰로오스를 추가로 첨가 사용할 수도 있다. 결합보조제는 보헤마이트 사용량을 기준으로 0 ~ 30 중량% 범위의 함량으로 추가 사용될 수 있다. 상기한 결합보조제는 보헤마이트 페이스트 제조과정 중에 첨가 사용될 수 있고, 또는 보헤마이트 페이스트와 제올라이트 또는 알칼리금속 등의 양이온염의 혼합물에 첨가 사용될 수 있다.

<36> 또한, 본 발명에 따른 촉매의 제조과정 중에 수행하게 되는 소성은 양이온염의 충분한 함침 및 제올라이트 구조확립을 위한 필수적 과정이며, 상기한 온도 범위를 유지되었을 때만이 본 발명이 목적하는 촉매를 제조할 수 있는 것이다.

<37> 한편, 이상에서 설명한 바와 같은 제조방법으로 제조되어진 본 발명의 촉매 상에서 메탄올을 탈수반응하여 디메틸에테르를 제조하는 일반적 방법을 설명하면 다음과 같다.

<38> 상기 촉매를 반응기에 충전시킨 다음, 메탄올 탈수 반응에 앞서서 촉매를 전처리 하는데, 100 ~ 350 °C 온도에서 질소 등의 불활성 가스를 20 ~ 100 ml/g-촉매/min 유속으로 흘려주는 것으로 이루어진다. 상기 전처리 과정을 거친 촉매 상에서 메탄올을 반응기로 흘려 보내준다. 이때, 반응온도는 150 ~ 350 °C를 유지하는데, 만일 반응온도가 150 °C 미만이면 반응속도가 충분치 못하여 전환율이 낮아지고, 350 °C를 초과하면 열역학적으로 디메틸에테르의 생성에 불리하기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응압력은 1 ~ 100 기압을 유지하는데, 100 기압을 초과하면 반응 운전상의 문제점 때문에 적절하지 못하다. 또한, LHSV(Liquid hourly space velocity)는 메탄올 기준으로 0.05 ~ 100 h⁻¹의 범위에서 메탄올 탈수 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 액체 공간속도가 0.05 h⁻¹ 미만이면 반응

생산성이 너무 낮아지고, 100 h^{-1} 을 초과하면 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응기로는 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기 또는 액상의 슬러리 형태의 반응기가 이용될 수 있고, 이 중에서 어느 것을 사용해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

<39> 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 강산점의 세기가 조절된 소수성 제올라이트를 촉매로 사용함으로써 메탄올 탈수반응시 촉매의 비활성화가 관측되지 않았고, 탄화수소 부산물을 생성하지 않으면서 디메틸에테르를 높은 수율로 제조할 수 있었다.

<40> 이와 같은 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것이 아니다.

<41> 실시예 1

<42> H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) 제올라이트에 수소 양이온의 30 몰%에 해당하는 질산나트륨 용액을 제조하여 함침시킨 후, 120°C 에서 12시간 건조하고, 600°C 에서 6시간 소성하여 30Na-70H-ZSM-5를 얻었다. 상기의 NaH형 제올라이트에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트에 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비를 가하여 겔화시켜 미리 만들어 놓은 페이스트 상에 상기에서 제조된 NaH형 제올라이트 미립자와 적정량의 물을 혼합하여 잘 반죽하고 압출 성형한 후, 120°C 에서 12시간 건조하고, 600°C 에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물(extrudate) 형태의 촉매를 제조하였다. 600°C 에서 6시간 소성하는 동안 촉매 성분 중 보헤마이트는 감마-알루미나로 바뀌게 된다. 상기 촉매 2.5 ml를 취하여 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 질소를 50 ml/min 의 유속으로 흘려 주면서 270°C 로 반응기 온도를 맞추었다. 그리고

반응기 압력 10 기압, 270 °C의 조건에서, 메탄올을 LHSV 25 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<43> 실시예 2

<44> H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 40) 제올라이트에 수소 양이온의 50 몰%에 해당하는 질산나트륨 용액을 제조하여 함침시킨 후, 제올라이트에, 이에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 혼합한 후 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비와 적정량의 물을 가하여 페이스트 상으로 만들고 압출 성형한 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 600 °C에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<45> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<46> 실시예 3

<47> H-Beta(SiO₂/Al₂O₃ = 25) 제올라이트에 수소 양이온의 60 몰%에 해당하는 질산칼륨 용액을 제조하여 함침시킨 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 500 °C에서 6시간 소성하여 60K-40H-Beta를 얻었다. 상기 KH형 제올라이트에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비를 가하여 젤화시켜 미리 만들어 놓은 페이스트 상에 상기에서 제조된 KH형 제올라이트 미립자와 적정량의 물을 혼합하여 잘 반죽하고 압출 성형한 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 550 °C에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<48> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<49> 실시예 4

<50> H-Mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$) 제올라이트에 수소 양이온의 40 당량%에 해당하는 질산칼슘 용액(Ca^{2+} : 수소 양이온에 대하여 20 몰%)을 제조하여 함침시킨 후, 제올라이트에, 이에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 혼합한 후 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비와 적정량의 물을 가하여 페이스트 상으로 만들고 압출 성형한 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 550 °C에서 6시간 소성하여 최종적으로 촉매를 제조하였다.

<51> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<52> 실시예 5

<53> H-ZSM-5 제올라이트($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$)에 수소 양이온의 20 몰%에 해당하는 질산나트륨 및 수소 양이온의 30 당량%에 해당하는 질산마그네슘 용액(Mg^{2+} : 수소 양이온에 대하여 15 몰%)을 각각 제조하여 함침시킨 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 550 °C에서 12시간 소성하여 20Na-30Mg-50H-ZSM-5를 얻었다. 상기 NaMgH형 제올라이트에 대하여 1:1.5 중량비의 보헤마이트를 2.5% 질산수용액 1:1.2 중량비를 가하여 겔화시켜 미리 만들어 놓은 페이스트 상에 상기에서 제조된 NaMgH형 제올라이트 미립자와 적정량의 물을 혼합하여 잘 반죽하고 압출 성형한

후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 550 °C에서 12시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<54> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<55> 실시예 6

<56> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄올 탈수 반응의 반응온도를 250 °C로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<57> 실시예 7

<58> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄올 탈수 반응의 LHSV를 30 h⁻¹ 로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

59> 실시예 8

60> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄올 탈수반응의 반응온도를 250 °C, LHSV를 30 h⁻¹ 로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

31> 실시예 9

32> H-ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 40) 제올라이트와 이에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 혼합한 후 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비와 적정량의 물을 가하여 페이스트 상으로 만들고 압출 성형

한 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 550 °C에서 12시간 소성하였다. 소성하여 얻어진 압출물 형태의 고형체에, 이에 대하여 6% 수산화암모늄 수용액 80 중량%를 적셔준 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 350 °C에서 2시간 소성하여 최종적으로 촉매를 제조하였다.

<63> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<64> 비교예 1

<65> H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) 제올라이트와, 이에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 혼합한 후 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비와 적정량의 물을 가하여 페이스트 상으로 만들고 압출 성형한 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 600 °C에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<66> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<67> 비교예 2

<68> H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) 제올라이트에 수소 양이온의 10 몰%에 해당하는 질산나트륨 용액을 제조하여 함침시킨 후, 120 °C에서 12시간 건조하고, 600 °C에서 6시간 소성하여 10Na-90H-ZSM-5를 얻었다. 상기의 NaH형 제올라이트에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비를 가하여 젤화시켜 미리 만들어 놓은 페이스트 상에 상기에서 제조된 NaH형 제올라이트 미립자와 적정량의 물을 혼합하여 잘 반죽하고 압출 성형한 후, 120

℃에서 12시간 건조하고, 600 ℃에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<69> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

<70> 비교예 3

<71> Na-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) 제올라이트와, 이에 대하여 1:1 중량비의 보헤마이트를 혼합한 후 2.5% 질산수용액 1:0.8 중량비와 적정량의 물을 가하여 페이스트 상으로 만들고 압출 성형한 후, 120 ℃에서 12시간 건조하고, 600 ℃에서 6시간 소성하여 최종적으로 압출물 형태의 촉매를 제조하였다.

<72> 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄올 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

73> 다음 표 1은 상기 실시예 1 ~ 9 및 비교예 1 ~ 3에서 제조한 각각의 촉매를 사용하고 메탄올을 원료로 하여 동일한 조건으로 메탄올 탈수반응을 수행한 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

74>

【표 1】

구 분	촉매	양이온의 함침량 (몰%)	수율 (%)	
			디메틸에테르	탄화수소
실시예 1	Na-H-ZSM-5	Na (30)	88.5	0.0
실시예 2	Na-H-ZSM-5	Na (50)	87.9	0.0
실시예 3	K-H-Beta	K (60)	75.3	0.0
실시예 4	Ca-H-Mordenite	Ca (20)	78.1	0.0
실시예 5	Na-Mg-H-ZSM-5	Na (20), Mg (15)	88.4	0.0
실시예 6	Na-H-ZSM-5	Na (30)	89.2	0.0
실시예 7	Na-H-ZSM-5	Na (30)	83.7	0.0
실시예 8	Na-H-ZSM-5	Na (30)	81.7	0.0
실시예 9	NH ₄ -H-ZSM-5	NH ₄ (60)	88.2	0.0
비교예 1	H-ZSM-5	-	22.0	78.0
비교예 2	Na-H-ZSM-5	Na (10)	41.3	58.7
비교예 3	Na-ZSM-5	Na (100)	27.0	0.0

75> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매를 사용한 메탄올 탈수반응에서는 디메틸에테르의 제조 수율이 매우 높으면서도 반응 부산물인 탄화수소류가 전혀 생성되지 않았다.

76> 알칼리금속, 알칼리토금속 도는 암모늄의 염을 함침하지 않은 H-ZSM-5와 보헤마이트만을 혼합하여 소성한 촉매(비교예 1)의 경우, 디메틸에테르의 제조 수율이 22%로 매우 낮았음은 물론이고, 부산물로서 탄화수소가 78% 생성되어 매우 낮은 선택도를 나타냈다. 또한, 제올라이트 수소 양이온에 대하여 10 몰%에 해당하는 소량의 나트륨 염을 함침시켜 제조한 촉매(비교예 2)의 경우, 디메틸에테르의 제조 수율이 41.3%로 낮았고, 부산물로서 탄화수소가 58.7% 생성되어 역시 낮은 선택도를 나타냈다. 비교예 1 및 비교예 2에서 부산물로서 생성된 탄

화수소는 낮은 분자량의 알칸류로서 생성물로서의 가치가 적을 뿐 아니라, 결과적으로 탄소 생성을 하여 촉매를 비활성화시키기 때문에 바람직하지 못하다.

<77> Na-ZSM-5와 보헤마이트만을 혼합하여 소성한 촉매(비교예 3)의 경우, 디메틸에테르의 제조 수율이 27%로 반응 활성이 매우 낮게 나왔다. 이것은 Na-ZSM-5에는 매우 약한 산점만 존재하기 때문에 제올라이트 자체는 활성을 나타내지 않으나, 바인더 및 성형제로 혼합한 보헤마이트가 소성시 감마-알루미나로 바뀌어 어느정도 활성을 나타내기 때문이다.

<78> 참고예 1

<79> 메탄을 합성 촉매로서 공지된 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50/43/2/5 무게비)와 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조한 촉매를 혼성 촉매로 사용하여 수소와 탄소산화물의 혼합물로 이루어진 합성가스로부터 디메틸에테르를 제조하는 데 사용하였다. 공지의 메탄을 합성 촉매와 실시예 1에 의한 촉매를 1:1 중량비로 혼합하였으며, CO (4%), CO_2 (22.3%), H_2 (73.7%)로 구성된 합성가스를 원료로 사용하였으며, 반응온도 250℃, 반응압력 30기압, 기체 공간속도 1500 ml/gh 조건에서 디메틸에테르 제조 실험을 행하였다. 그 결과, 탄화수소의 생성은 관측되지 않았으며, 디메틸에테르의 수율은 24%를 얻었으며 150시간 동안 수율의 감소가 거의 일어나지 않았다.

<80> 참고예 2

<81> 메탄을 합성 촉매로서 공지된 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50/43/2/5 무게비)와 비교예 1에 의해 제조한 촉매를 혼성 촉매로 사용하여 수소와 탄소산화물의 혼합물로 이루어진 합성가스로부터

터 디메틸에테르를 제조하는데 사용하였다. 그리고, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 디메틸에테르 제조 반응을 실시하였다. 그 결과, 생성물 중 1%가 탄화수소임을 관측하였으며, 디메틸에테르의 수율은 23%를 얻을 수 있었다. 탄화수소 발생에 의한 촉매 비활성화로 인하여 디메틸에테르의 수율은 시간의 흐름에 따라 점차 작아져서 150시간만에 3%의 수율 감소를 관측할 수 있었다.

<82> 따라서, 참고예 1과 참고예 2의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 촉매를 공지된 메탄올 합성 촉매와 함께 사용할 경우에도 디메틸에테르의 제조 수율이 상대적으로 높으면서도 반응 부산물인 탄화수소류가 전혀 생성되지 않음을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<83> 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 소수성 제올라이트에 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온과 알루미늄을 함유시켜 제올라이트 산점의 세기를 조절함으로써 메탄올 또는 합성가스로부터 디메틸에테르를 제조하였을 때, 탄화수소 부산물을 생성시키지 않으면서 높은 촉매 활성을 통하여 디메틸에테르의 수율을 증가시키는 효과를 얻고 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 소수성 제올라이트;
- (b) 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온; 및
- (c) 알루미늄이 함유되어 이루어진 것을 특징으로 하는 메탄올 탈수반응에 의한 디메틸 에테르 합성용 촉매.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 소수성 제올라이트는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 20 ~ 200 사이인 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온은 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H^+)에 대하여 20 ~ 90 몰% 범위로 함침되어 함유되는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 알루미나의 함량은 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 중에서 선택된 양이온으로 함침된 제올라이트를 기준으로 1 : 0.1 ~ 50 중량비 범위로 함유되는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 과립, 압출물, 정제, 구체 또는 펠렛 형태로 성형된 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매.

【청구항 6】

- (i) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상을 제조하는 과정;
 - (ii) 상기 보헤마이트 페이스트에 소수성 제올라이트 미립자와, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염이나 수산화물을 혼합하여 압출 성형하는 과정; 및
 - (iii) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정이
- 포함되는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매의 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 겔화제는 질산, 아세트산 및 인산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산 수용액인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 (i) 또는 (ii) 과정에 폴리비닐알코올 또는 카르복시메틸 셀룰로오스를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서, 상기 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염은 질산염 또는 탄산염인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 10】

(i) 소수성 제올라이트에 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염이나 수산화물을 함침시켜 건조하고 및 400 ~ 800 °C에서 소성하여 미립상의 고형체를 얻는 과정;

(ii) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상으로 만드는 과정;

(iii) 상기 제조된 미립상의 고형체와 보헤마이트 페이스트를 혼합한 후 압출 성형하는 과정; 및

(iv) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정이

포함되는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매의 제조방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 겔화제는 질산, 아세트산 및 인산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산 수용액인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 (ii) 또는 (iii)과정에 폴리비닐알코올 또는 카르복시메틸 셀룰로오스를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 13】

제 10 항에 있어서, 상기 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염은 질산염 또는 탄산염인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 14】

- (i) 보헤마이트에 산 수용액을 겔화제로 첨가하여 페이스트 상으로 만드는 과정;
- (ii) 상기 보헤마이트 페이스트에 소수성 제올라이트의 미립자를 혼합하여 압출 성형하는 과정;
- (iii) 상기 성형물을 건조하고 500 ~ 800 °C에서 소성하는 과정;
- (iv) 상기 성형물에 암모늄염이나 수산화암모늄의 수용액을 함침시키는 과정; 및
- (v) 상기 함침 성형물을 300 ~ 400 °C에서 소성하는 과정이

포함되는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르 합성용 촉매의 제조방법.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 겔화제는 질산, 아세트산 및 인산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산 수용액인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

【청구항 16】

제 14 항에 있어서, 상기 (i) 또는 (ii)과정에 폴리비닐알코올 또는 카르복시메틸 셀룰로오즈를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.